PCT

WELTORGANISATION FOR GEISTIGES EIGENTUM

Internationale Anmeldung Veröffentlicht nach dem Vertrag über die
Internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

C09D 133/06, B05D 7/26, C08F 220/18 // (C08F 220/18, 220:28)

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/22969

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

13. Oktober 1994 (13.10.94)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP94/00965

(22) Internationales Anmeldedatum: 26. März 1994 (26.03.94)

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

P 43 10 414.2

31. März 1993 (31.03.93)

DE

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF LACKE + FARBEN AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RÖCKRATH, Ulrike [DE/DE]; Allensteiner Strasse 40 A, D-45770 Mari (DE). WIGGER, Georg [DE/DE]; Weseler Strasse 46, D-48151 Münster (DE). BARTOL, Fritz [DE/DE]; Weidenstrasse 48, D-59071 Hamm (DE). BETZ, Peter [DE/DE]; Langestrasse 82, D-48165 Münster (DE). BARTELT, Angelika [DE/DE]; Eichendorffstrasse 58, D-68167 Mannheim (DE). STUBBE, Wilfried [DE/DE]; Niendamm 6, D-48268 Greven (DE).

(54) Title: PROCESS FOR APPLYING A DOUBLE-LAYERED COVERING LACQUER ON THE SURFACE OF A SUBSTRATE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER ZWEISCHICHTIGEN DECKLACKIERUNG AUF EINER SUBSTRA-TOBERFLÄCHE

### (57) Abstract

A process is disclosed for producing a double-layered covering lacquer by using a transparent covering lacquer containing a hydroxyl group-containing polyacrylate resin produced by polymerizing (a) 10 to 51 % by weight 4-hydroxy-n-butylacrylate or 4-hydroxy-n-butylacrylate and 4-hydroxy-n-butylacrylate and 4-hydroxy-n-butylacrylate and 4-hydroxy-n-butylacrylate and 4-hydroxylate (b) 0 to 36 % by weight of a hydroxyl group-containing ester of acrylic acid different from (a) or a hydroxyl group-containing ester of methacrylic acid or a mixture of such monomers; (c) 28 to 85 % by weight of an aliphatic or cycloaliphatic ester of methacrylic acid different from (a) and (b) with at least 4 C atoms in the alcohol residue or a mixture of such monomers; (d) 0 to 3 % by weight of an ethylenically unsaturated carboxylic acid or a mixture of ethylenically unsaturated carboxylic acids and (e) 0 to 20 % by weight of an ethylenically unsaturated monomer different from (a), (b), (c) and (d) or a mixture of such monomers, into a polyacrylate resin with a hydroxyl number from 60 to 200, an acid number from 0 to 35 and a number average molecular weight from 1,500 to 10,000. The sum of the parts by weight of components (a), (b), (c), (d) and (e) is always 100 % by weight and the composition of the component (c) is selected so that when said component (c) is polymerized alone, a polymethacrylate resin having a glass transition temperature from +10 to +10 °C is obtained.

### (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Decklackierung, bei dem ein transparenter Decklack eingesetzt wird, der ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz enthält, das erhältlich ist, indem (a) 10 bis 51 Gew.-% 4-Hydroxy-nbutylacrylat oder 4-Hydroxy-n-butylmethacrylat oder eine Mischung aus 4-Hydroxy-n-butylacrylat und 4-Hydroxy-n-butylmethacrylat, (b) 0 bis 36 Gew.-% eines von (a) verschiedenen hydroxylgruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder eines hydroxylgruppenhaltigen Esters der Methacrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Monomeren, (c) 28 bis 85 Gew.-% eines von (a) und (b) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der Methacrylsäure mit mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder eines Gemisches aus solchen Monomeren, (d) 0 bis 3 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und (e) 0 bis 20 Gew.-% eines von (a), (b), (c) und (d) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren zu einem Polyacrylatharz mit einer Hydroxylzahl von 60 bis 200, einer Säurezahl von 0 bis 35 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.500 bis 10.000 polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a), (b), (c), (d) und (c) stets 100 Gew.-% ergibt und die Zusammensetzung der Komponente (c) so ausgewählt wird, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (c) ein Polymethacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von +10 bis +100 °C erhalten wird.

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION .

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MIR	Mauretanien
ĀŪ	Australies	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgiea	NE	
BE		GN	Guinea		Niger
	Belgien			NL	Niederlands
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Uagara	NZ	Neusceland
BJ	Benin	Œ	friand	PL.	Polen
BR	Brasilien	(T	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada ·	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CP	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volkarepublik Korea	SE	Schweden
CE	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
a	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Techad
cs	Techechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tachechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadachikistan
ÐE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dinemerk	MD	Republik Moldau	U.A.	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereittigte Staaten von Amerika
71	Finnland	MI.	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	. VN	Vietnam

5 <u>Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Deck-</u> <u>lackierung auf einer Substratoberfläche</u>

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Decklackierung auf einer Substratoberfläche, bei dem

- (1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird,
- 15 (2) der in Stufe (1) aufgebrachte Basislackfilm getrocknet wird,
  - (3) auf den in Stufe (2) getrockneten Basislackfilm ein nichtwäßriger, transparenter Decklack, der
    - (A) ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz und
    - (B) ein Vernetzungsmittel

25 enthält, aufgebracht und anschließend

- (4) Basislackschicht und Decklackschicht zusammen eingebrannt werden.
- Die Erfindung betrifft auch nichtwäßrige Lacke, die insbesondere für das obenbeschriebene Verfahren geeignet sind.
- Das obenbeschriebene Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Lackierung des base-coat/clear-coat-Typs ist bekannt und wird vor allem zur Herstellung von

WO 94/22969 PCT/EP94/00965

zweischichtigen Decklackierungen, insbesondere zweischichtigen Metalleffektlackierungen auf Automobilkarosserien eingesetzt (vgl. z.B. US-A-3,639,147 und EP-A-38 127).

Mit dem base-coat/clear-coat-Verfahren sind Lackierungen herstellbar, die sich im Vergleich zu einschichtigen Decklackierungen durch eine verbesserte Effektgebung und durch die Möglichkeit, Lackierungen mit leuchtenderen und reineren Farbtönen herstellen, auszeichnen.

Der in Stufe (1) vorlackierte Basislack bestimmt, je nach Art, Menge und räumlicher Orientierung der eingesetzten Pigmente, den Farbton und ggf. den Effekt (z.B. Metalleffekt oder Perlglanzeffekt) der Lackierung.

15

20

25

30

In Stufe (2) des Verfahrens werden dem in Stufe (1) aufgebrachten Basislackfilm in einer Abdunstphase wenigstens ein Teil der organischen Lösemittel bzw. wenigstens ein Teil des Wassers entzogen. Auf diese vorgetrocknete, aber nicht eingebrannte Basislackschicht wird in Stufe (3) ein nichtwäßriger, transparenter Decklack aufgebracht (Naß-in-Naß-Verfahren) und in Stufe (4) werden dann Basislackschicht und Decklackschicht zusammen eingebrannt.

Der in Stufe (3) aufgebrachte transparente Decklack verleiht der Zweischichtlackierung Glanz und Fülle und schützt die in Stufe (1) aufgebrachte pigmentierte Lackschicht vor chemischen und physikalischen Angriffen.

Mit dem in Rede stehenden Verfahren können nur dann qualitativ hochwertige Zweischichtlackierungen erhalten 35 werden, wenn der in Stufe (3) aufgebrachte transparente Decklack die in den Stufen (1) und (2) aufgebrachte PCT/EP94/00965

3

Basislackschicht nicht so stört, daß es zu einer Verschlechterung des optischen Effektes (2.B. Wolkenbildung) kommt. Andererseits muß der transparente Decklack so zusammengesetzt sein, daß er nach dem in Stufe (4) durchgeführten Einbrennprozeß auf der Basislackschicht gut haftet. Weitere wichtige Eigenschaften, die die nach dem Einbrennprozeß erhaltene transparente Decklackschicht aufweisen muß, sind hohe Transparenz, guter Glanz und gute mechanische Eigenschaften, wie Härte, Kratzfestigkeit und Elastizität. Nicht zuletzt muß die nach dem Einbrennprozeß erhaltene transparente Decklackschicht eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen klimatische Einflüsse (z.B. Temperaturschwankungen, Feuchtigkeit in Form von Wasserdampf, Regen, Tau, Belastung durch Strahlung usw.) und gegen Angriffe durch Säuren oder andere Chemikalien, wie z.B. organische Lösemittel aufweisen.

In der JP-A-1-158079 werden nichtwäßrige, transparente Decklacke für zweischichtige Decklackierungen des basecoat/clear-coat-Typs beschrieben, die ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz enthalten, das erhältlich ist, indem 10 bis 50 Gew.-% eines Adduktes aus einem cyclischen Ester, wie z.B. -Caprolacton und Hydroxyethylacrylat oder -methacrylat, 0 bis 40 Gew.-% eines Hydroxyalkylacrylats oder -methacrylats und 30 bis 80 Gew.-% eines copolymerisierbaren Vinylmonomeren zu einem Polyacrylatharz mit einer Hydroxylzahl von 60 bis 160, einer Säurezahl von 0 bis 40 und einer Glasübergangstemperatur von -50 bis +40°C polymerisiert werden. Die in der JP-A-1-158079 beschriebenen transparenten Decklacke liefern Lackierungen, die insbesondere hinsichtlich ihrer Säurebeständigkeit verbesserungsbedürftig sind.

35

WO 94/22969

5

10

15

20

25

35

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Decklackierung, wie oben beschrieben, bei dem in Stufe (3) ein nichtwäßriger, transparenter Decklack aufgebracht wird, der ein hydroxylgruppenhaltiges Polycrylatharz enthält, das erhältlich ist, indem

- (a) 10 bis 51 Gew.-% 4-Hydroxy-n-butylacrylat oder
  4-Hydroxy-n-butylmethacrylat oder eine Mischung aus
  4-Hydroxy-n-butylacrylat und 4-Hydroxy-n-butylmethacrylat,
- (b) 0 bis 36 Gew.-% eines von (a) verschiedenen hydroxylgruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder
   eines hydroxylgruppenhaltigen Esters der Methacrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,
- (c) 28 bis 85 Gew.-% eines von (a) und (b) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters
  der Methacrylsäure mit mindestens 4 C-Atomen im
  Alkoholrest oder eines Gemisches aus solchen
  Monomeren,
- (d) 0 bis 3 Gew.-t einer ethylenisch ungesättigten
   Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und
- (e) 0 bis 20 Gew.-% eines von (a), (b), (c) und (d) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

zu einem Polyacrylatharz mit einer Hydroxylzahl von 60 bis 200, einer Säurezahl von 0 bis 35 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1500 bis 10000 polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a), (b), (c), (d) und (e) stets 100 Gew.-%

ergibt und die Zusammensetzung der Komponente (c) so ausgewählt wird, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (c) ein Polymethacrylatarz mit einer Glasübergangstemperatur von +10 bis +100°C erhalten wird.

5

10

15

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Zweischichtlackierungen zeichnen sich durch hohe Härte, hohen Glanz, gute Haftung zwischen Basislackschicht und Decklackschicht, guten Decklackstand, gute Kratzbeständigkeit und gute Beständigkeit gegen klimatische Einflüsse, organische Lösemittel und Säuren sowie hohe Resistenz gegenüber Vergilbung (insbesondere gegen Vergilbung, die infolge von hohen Einbrenntemperaturen und/oder infolge von langen Einbrennzeiten auftritt) aus. Diese guten Eigenschaften werden auch bei Verwendung unterschiedlicher Basislacke erhalten.

In Stufe (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens können im Prinzip alle zur Herstellung von zweischichtigen 20 Lackierungen geeigneten pigmentierten Basislacke eingesetzt werden. Derartige Basislacke sind dem Fachmann qut bekannt. Es können sowohl wasserverdünnbare Basislacke als auch Basislacke auf Basis von organischen Lösemitteln eingesetzt werden. Geeignete Basislacke 25 werden beispielsweise beschrieben in der US-A-3,639,147, DE-A-33 33 072, DE-A-38 14 853, GB-A-2 012 191, US-A-3,953,644, EP-A-260 447, DE-A-39 03 804, EP-A-320 552, DE-A-36 28 124, US-A-4,719,132, EP-A-297 576, EP-A-69 936, EP-A-89 497, EP-A-195 931, EP-A-228 003, EP-A-38 127 und 30 DE-A-28 18 100. In diesen Patentdokumenten sind auch weitere Informationen über das in Rede stehende base-

35 In Stufe (2) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der in Stufe (1) aufgebrachte Basislackfilm getrocknet,

coat/clear-coat-Verfahren zu finden.

d.h. dem Basislackfilm wird in einer Abdunstphase wenigstens ein Teil der organischen Lösemittel bzw. des Wassers entzogen. Der Basislackfilm wird in der Regel bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 80°C getrocknet.

Die erfindungsgemäß eingesetzten nichtwäßrigen, transparenten Decklacke enthalten ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz, das erhältlich ist, indem

10

5

(a) 10 bis 51, vorzugsweise 25 bis 41 Gew.-% 4-Hydroxyn-butylacrylat oder 4-Hydroxy-n-butylmethacrylat oder eine Mischung aus 4-Hydroxy-n-butylacrylat und 4-Hydroxy-n-butylmethacrylat,

15

20

25

30

- (b) 0 bis 36 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-% eines von (a) verschiedenen hydroxylgruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder eines hydroxylgruppenhaltigen Esters der Methacrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,
- (C) 28 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-% eines von (a) und (b) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der Methacrylsäure mit mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder eines Gemisches aus solchen Monomeren.
- (d) 0 bis 3, vorzugsweise 0 bis 2 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und
- (e) 0 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% eines von (a), (b), (c) und (d) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

zu einem Polyacrylatharz mit einer Hydroxylzahl von 60 bis 200, vorzugsweise 100 bis 160, einer Säurezahl von 0 bis 35, vorzugsweise 0 bis 25 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1500 bis 10000, vorzugsweise 2500 bis 5000, polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a), (b), (c), (d) und (e) stets 100 Gew.-% ergibt und die Zusammensetzung der Komponente (c) so gewählt wird, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (c) ein Polymethacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von +10 bis +100, vorzugsweise +20 bis +60°C erhalten wird.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze kann nach allgemein gut bekannten Polymerisationsverfahren erfolgen. Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Polyacrylatharzen sind allgemein bekannt und vielfach beschrieben (vgl. z.B.: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/1, Seite 24 bis 255 (1961)).

20

25

30

35

•. I

10

15

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze werden vorzugsweise mit Hilfe des Lösungspolymerisationsverfahrens hergestellt. Hierbei wird üblicherweise ein organisches Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch vorgelegt und zum Sieden erhitzt. In dieses organische Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch werden dann das zu polymerisierende Monomerengemisch sowie ein oder mehrere Polymerisationsinitiatoren kontinuierlich zugegeben. Die Polymerisation erfolgt bei Temperaturen zwischen 100 und 160°C, vorzugsweise zwischen 130 und 150°C. Als Polymerisationsinitiatoren werden vorzugsweise freie Radikale bildende Initiatoren eingesetzt. Initiatorart und -menge werden üblicherweise so gewählt, daß bei der Polymerisationstemperatur während der Zulaufphase ein möglichst konstantes Radikalangebot vorliegt.

Als Beispiele für einsetzbare Initiatoren werden genannt: Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid,
Dicumylperoxid; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid,
tert.-Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5trimethylhexanoat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat.

Die Polymerisationsbedingungen (Reaktionstemperatur,

Zulaufzeit der Monomerenmischung, Menge und Art der
organischen Lösemittel und Polymerisationsinitiatoren,
eventuelle Mitverwendung von Molekulargewichtsreglern,
wie z.B. Mercaptanen, Thiolglykolsäureestern und Chlorwasserstoffen) werden so ausgewählt, daß die erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1500 bis 10.000, vorzugsweise 2500 bis 5000 (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol
als Eichsubstanz) aufweisen.

20

25

WO 94/22969

5

Die Säurezahl der erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze kann vom Fachmann durch Einsatz entsprechender Mengen der Komponente (d) eingestellt werden. Analoges gilt für die Einstellung der Hydroxylzahl. Sie ist über die Menge an eingesetzter Komponente (a) und (b) steuerbar.

Als Komponente (a) wird 4-Hydroxy-n-butylacrylat,
4-Hydroxy-n-butylmethacrylat oder eine Mischung aus
4-Hydroxy-n-butylacrylat und 4-Hydroxy-n-butylmethacrylat eingesetzt. Als Komponente (a) wird vorzugsweise
4-Hydroxy-n-butylacrylat eingesetzt.

Als Komponente (b) kann - unter der Bedingung, daß bei 35 alleiniger Polymerisation der Komponente (b) ein Polyacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von 0 bis

+80, vorzugsweise +20 bis +60°C erhalten wird - im Prinzip jeder von (a) verschiedene hydroxylgruppenhaltige Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele werden genannt: Hydroxyalkylester der Acrylsäure, wie z.B. Hydroxyethylacrylat und Hydroxypropylacrylat und Hydroxyalkylester der Methacrylsäure, wie z.B. Hydroxyethylmethacrylat und Hydroxypropylmethacrylat.

10

25

Die Glasübergangstemperatur kann vom Fachmann unter Zuhilfenahme der Formel

15 n = x  $\frac{1}{T_G} \qquad Wn$   $T_{Gn}$ 

20 T<sub>C</sub> = Glasübergangstemperatur des Polymeren

Anzahl der verschiedenen einpolymerisierten
Monomere,

Wn = Gewichtsanteil des n-ten Monomers

T<sub>Gn</sub> = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-ten Monomer

näherungsweise berechnet werden.

Als Komponente (c) kann im Prinzip jeder von (a) und

(b) verschiedene aliphatische oder cycloaliphatische
Ester der Methacrylsäure mit mindestens 4 C-Atomen im
Alkoholrest oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele werden genannt: aliphatische Ester der Methacrylsäure mit 4 bis 20 C-Atomen im

Alkoholrest, wie z.B. n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl, 2-Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylmethacrylat und

WO 94/22969 PCT/EP94/00965

cycloaliphatische Ester der Methacrylsäure wie z. B. Cyclohexylmethacrylat. Die Zusammensetzung der Komponente (c) wird so ausgewählt, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (c) ein Polymethacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von +10 bis +100°C, vorzugsweise +20 bis +60°C erhalten wird.

Als Komponente (d) kann im Prinzip jede ethylenisch ungesättigte Carbonsäure oder eine Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren eingesetzt werden. Als Komponente (d) werden vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt.

10

30

35

Als Komponente (e) kann im Prinzip jedes von (a), (b),

(c) und (d) verschiedene ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele für Monomere, die als Komponente (e) eingesetzt werden können, werden genannt: vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, α-Alkylstyrol und Vinyltoluol, Amide der Acrylsäure und Methacrylsäure, wie z.B. Methacrylamid und Acrylamid; Nitrile der Methacrylsäure und Acrylsäure; Vinylether und Vinylester. Als Komponente (e) werden vorzugsweise vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere

25 Styrol eingesetzt.

Die Zusammensetzung der Komponente (e) wird vorzugsweise so ausgewählt, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (e) ein Polymer mit einer Glasübergangstemperatur von +70 bis +120, vorzugsweise +80 bis +100°C erhalten wird.

Die erfindungsgemäß eingesetzten nichtwäßrigen, transparenten Decklacke können als Vernetzungsmittel (B) im Prinzip jedes für die Vernetzung von hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylatharzen geeignete Ver-

netzungsmittel bzw. Vernetzungsmittelgemisch enthalten. Es werden vorzugsweise Aminoplastharze oder blockierte bzw. unblockierte Polyisocyanate oder Mischungen aus Aminoplastharzen und blockierten bzw. unblockierten Polyisocyanaten als Vernetzungsmittel (B) eingesetzt.

Aminoplastharze sind dem Fachmann gut bekannt und werden von vielen Firmen als Verkaufsprodukte angeboten. Es handelt sich um Kondensationsprodukte aus Aldehyden, insbesondere Formaldehyd und beispielsweise 10 Harnstoff, Melamin, Guanamin und Benzoguanamin. Die Aminoplastharze enthalten Alkohol-, vorzugsweise Methylolgruppen, die in der Regel teilweise oder bevorzugt vollständig mit Alkoholen verethert sind. Es werden insbesondere mit niedrigen Alkoholen, insbesondere mit 15 Methanol oder Butanol veretherte Melamin-Formaldehydharze eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden mit niedrigen Alkoholen, insbesondere mit Methanol und/oder Ethanol und/oder Butanol veretherte Melamin-Formalde-20 hydharze, die im statistischen Mittel pro Triazinring noch 0,1 bis 0,25 an Stickstoffatome gebundene Wasserstoffatome enthalten, als Komponente (B) eingesetzt.

Als Komponente (B) kann im Prinzip jedes auf dem Lack-25 gebiet einsetzbare Polyisocyanat bzw. eine Mischung aus solchen Polyisocyanaten eingesetzt werden. Es ist jedoch bevorzugt, Polyisocyanate einzusetzen, deren Isocyanatgruppen an aliphatische oder cycloaliphatische Reste gebunden sind. Beispiele für derartige Poly-30 isocyanate sind Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Trimethylhexamethylendiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat und 1,3-bis-(2-Isocyanatopropyl-2-)benzol (TMXDI) sowie Addukte dieser Polyisocyanate an Polyole, insbesondere niedermolekulare Polyole, wie z.B. Trimethylolpropan und von diesen 35 Polyisocyanaten abgeleitete isocyanuratgruppenWO 94/22969 PCT/EP94/00965

5

10

und/oder biuretgruppenhaltige Polyisocyanate. Als Polyisocyanate werden besonders bevorzugt Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat, von diesen Diisocyanaten abgeleitete isocyanurat- und/oder biuretgruppenhaltige Polyisocyanate, die vorzugsweise mehr als 2 Isocyanatgruppen im Molekül enthalten sowie Umsetzungsprodukte aus Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat oder einer Mischung aus Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat mit 0,3 bis 0,5 Äquivalenten eines niedermolekularen Polyols mit einem Molekulargewicht von 62 bis 500, vorzugsweise von 104 bis 204, insbesondere eines Triols, wie z.B. Trimethylolpropan, eingesetzt.

12

Polyisocyanate können sowohl in freier als auch in blockierter Form als Vernetzungsmittel (B) eingesetzt werden.

Zur Blockierung der Polyisocyanate kann im Prinzip

jedes für die Blockierung von Polyisocyanaten einsetzbare Blockierungsmittel mit einer ausreichend tiefen
Deblockierungstemperatur eingesetzt werden. Derartige
Blockierungsmittel sind dem Fachmann gut bekannt und
brauchen hier nicht näher erläutert zu werden. Es ist
bevorzugt, blockierte Polyisocyanate einzusetzen, die
sowohl mit einem Blockierungsmittel (I) als auch mit
einem Blockierungsmittel (II) blockierte Isocyanatgruppen enthalten, wobei

- 30 das Blockierungsmittel (I) ein Dialkylmalonat oder eine Mischung aus Dialkylmalonaten ist
- das Blockierungsmittel (II) ein von (I) verschiedenes CH-acides Blockierungsmittel, ein Oxim oder eine Mischung aus diesen Blockierungsmitteln ist und

- das Äquivalentverhältnis zwischen den mit (I)
blockierten Isocyanatgruppen und den mit (II)
blockierten Isocyanatgruppen zwichen 1,0: 1,0 und
9,0: 1,0, vorzugsweise zwischen 8,0: 2,0 und
6,0: 4,0, besonders bevorzugt zwischen 7,5: 2,5
und 6,5: 3,5 liegt.

Die bevorzugt eingesetzten blockierten Polyisocyanate können wie folgt hergestellt werden. Ein Polyisocyanat 10 oder eine Mischung aus Polyisocyanaten wird in an sich bekannter Art und Weise mit einer Mischung aus den Blockierungsmitteln (I) und (II) umgesetzt, wobei die Mischung aus den Blockierungsmitteln (I) und (II) die Blockierungsmittel (I) und (II) in einem Molverhältnis 15 enthält, das zwischen 1,0: 1,0 und 9,0: 1,0, vorzugsweise zwischen 8,0 : 2,0 und 6,0 : 4,0, besonders bevorzugt zwischen 7,5 : 2,5 und 6,5 : 3,5 liegt. Das Polyisocyanat bzw. die Mischung aus Polyisocyanaten kann mit der Mischung aus den Blockierungsmitteln (I) 20 und (II) so weit umgesetzt werden, bis keine Isocyanatgruppen mehr nachweisbar sind. In der Praxis kann das den Einsatz von sehr großen Überschüssen an Blockierungsmittel und/oder sehr lange Reaktionszeiten erfordern. Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß 25 auch dann Lacke mit den oben beschriebenen guten Eigenschaften erhalten werden, wenn mindestens 50, vorzugsweise mindestens 70 Prozent der Isocyanatgruppend des Polyisocyanates bzw. des Gemisches aus Polyisocyanaten mit der Mischung aus den Blockierungsmitteln (I) und 30 (II) umgesetzt werden und die verbleibenden Isocyanatgruppen mit einer hydroxylgruppenhaltigen Verbindung oder einer Mischung aus hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen umgesetzt werden. Als hydroxylgruppenhaltige Verbindungen werden vorzugsweise niedermolekulare ali-35 phatische oder cycloaliphatische Polyole, wie Neopen-

10

15

25

30

tylglykol, Dimethylolcyclohexan, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, 2-Methyl-2-propylpropandiol 1,3, 2-Ethyl-2-butylpropandiol 1,3, 2,2,4 Trimethylpentandiol 1,5 und 2,2,5 Trimethylhexandiol-1,6 oder die als Komponente (A) einsetzbaren hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylatharze eingesetzt.

Die bevorzugt eingesetzten blockierten Polyisocyanate sind auch erhältlich, indem mit dem Blockierungsmitteln (I) bzw. (II) blockierte Polyisocyanate in einem solchen Verhältnis gemischt werden, daß eine Mischung erhalten wird, in der das Äquivalentverhältnis zwischen den mit (I) blockierten Isocyanatgruppen und den mit (II) blockierten Isocyanatgruppen zwischen 1,0:1,0 und 9,0:1,0, vorzugsweise zwischen 8,0:2,0 und 6,0:4,0, besonders bevorzugt zwischen 7,5:2,5 und 6,5:3,5 liegt.

Als Blockierungsmittel (I) werden Dialkylmalonate oder eine Mischung aus Dialkylmalonaten eingesetzt.

Als Beispiele für einsetzbare Dialkylmalonate werden Dialkylmalonate mit je 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylresten genannt, wie z.B. Malonsäuredimethylester und Malonsäurediethylester, wobei Malonsäurediethylester bevorzugt eingesetzt wird.

Als Blockierungsmittel (II) werden von (I) verschiedene aktive Methylengruppen enthaltende Blockierungsmittel und Oxime sowie Mischungen aus diesen Blockierungsmitteln eingesetzt.

Als Beispiele für Blockierungsmittel, die als Blockierungsmittel (II) einsetzbar sind, werden genannt: Acetessigsäuremethyl-, ethyl-, -propyl-, butyl-, -pentyl-,

hexyl-, heptyl-, octyl-, nonyl-, -decyl oder -dodecylester, Acetonoxim, Methylethylketoxim, Acetylaceton,

Formaldoxim, Acetaldoxim, Benzophenoxim, Acetoxim und Diisobutylketoxim. Als Blockierungsmittel (II) wird vorzugsweise ein Acetessigsäurealkylester mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylrest oder eine Mischung aus solchen Acetessigsäurealkylestern oder ein Ketoxim bzw. eine Mischung aus Ketoximen eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Acetessigsäurealkylester oder Methylethylketoxim als Blockierungsmittel (II) eingesetzt.

Die Komponenten (A) und (B) werden in den erfindungsgemäß eingesetzten transparenten Decklacken im allgemeinen in solchen Mengen eingesetzt, daß die Komponente (A) in einer Menge von 50 bis 90, vorzugsweise 60 bis 75 Gew.-% und die Komponente (B) in einer Menge von 10 bis 50, vorzugsweise 25 bis 40 Gew.-% vorhanden ist, wobei die Gewichtsprozentangaben auf (A) + (B) = 100 Gew.-% bezogen sind.

Die erfindungsgemäß eingesetzten transparenten Decklacke enthalten keine bzw. nur transparente Pigmente.
Als organische Lösemittel enthalten die Decklacke übliche zur Herstellung von Lacken gebräuchliche organische Lösemittel. Die Decklacke können außerdem noch weitere gebräuchliche Zusätze, wie z.B. Lichtschutzmittel, Verlaufshilfsmittel usw. enthalten.

Die mit den erfindungsgemäß eingesetzten Decklacken hergestellten Zweischichtlackierungen weisen die vorteilhaften Eigenschaften insbesondere auch dann auf, wenn sie unter den zur Zeit bei der Automobilserienlackierung angewandten Einbrennbedingungen (30 Minuten bei 130°C oder 20 Minuten bei 140°C) eingebrannt worden sind.

Unter Verwendung der oben beschriebenen Komponenten (A) und (B) können auch pigmentierte nichtwäßrige Lacke

WO 94/22969 PCT/EP94/00965

16

hergestellt werden, die nicht transparent sind. Um dies zu erreichen, können im Prinzip alle zur Herstellung von pigmentierten nichtwäßrigen Lacken geigneten organischen oder anorganischen Pigmente bzw. Mischungen 5 aus solchen Pigmenten eingesetzt werden. Als Beispiele für einsetzbare Pigmente werden genannt: Azopigmente (z.B. Pigment Red 57:1, Pigment Yellow 1, Pigment Yellow 13 und Pigment Red 7), Phtalocyaninpigmente (z. B. Pigment Blue 15:3 und Phtalocyaningrün), 10 Carbonylpigmente (z. B. Pigment Red 88, Pigment Red 177, Pigment Yellow 123, Pigment Violett 19, Pigment Yellow 24 und Pigment Orange 51 bzw. 52), Dioxazinpigmente (z.B. Pigment Violet 23), Titandioxid, Farbruß, Eisenoxidschwarz (Magnetit, Trieisentetroxid), 15 Eisenoxidrot (Hämatit, A-Dieisentrioxid), Eisenoxidgelb (Eisenoxidhydroxid), Eisenoxidbraun (Mischpigment aus Eisenoxidrot, Eisenoxidgelb und Eisenoxidschwarz), Chromoxidgrün (Dichromtrioxid), Nickeltitangelb, Chromtitangelb und Kobaltblau. Desweiteren können auch 20 Effektpigmente wie z.B. Metallplättchenpigmente, insbesondere Aluminiumplättchenpigmente und Perlglanzpigmente eingesetzt werden.

Bei der Herstellung von pigmentierten nichtwäßrigen 25 Lacken, die nicht transparent sind, werden die Komponenten (A) und (B) und das Pigment bzw. die Mischung aus Pigmenten im allgemeinen in solchen Mengen eingesetzt, daß die Komponente (A) in einer Menge von 50 bis 90, vorzugsweise 60 bis 75 Gew.-%, die Komponente (B) in einer Menge von 9 bis 50, 30 vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% und das Pigment bzw. die Mischung aus Pigmenten in einer Menge von 1 bis 40, vorzugsweise 5 bis 15 Gew. & vorhanden ist, wobei die Gewichtsprozentangaben auf (A) + (B) + Pigment bzw.

PCT/EP94/00965

WO 94/22969

17

Auch mit den pigmentierten nichtwäßrigen Lacken, die nicht transparent sind, können Lackierungen, insbesondere einschichtige Lackierungen, mit sehr guten Eigenschaften hergestellt werden.

5

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Alle Mengen- und Prozentangaben sind, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird, als Gewichtsangaben zu verstehen.

10

20

25

30

35

### (I) Herstellung erfindungsgemäßer Polyacrylatharze

### 15 Polyacrylatharzlösung (1)

In einem Stahlkessel ausgestattet mit Monomerzulauf, Initiatorzulauf, Thermometer, Ölheizung und Rückflußkühler werden 879 Teile eines handelsüblichen aromatischen Lösemittelgemisches (Solvesso<sup>R</sup>, Hersteller: Esso) mit einem Siedebereich von 158°C bis 172°C vorgelegt und auf 140°C aufgeheizt. Dann wird eine Mischung  $\alpha$  aus 87 Teilen des aromatischen Lösemittelgemisches und 87 Teilen t-Butylperoctoat in einer solchen Geschwindigkeit unter Rühren zugegeben, daß die Zugabe der Mischung  $\alpha$  nach 4,75 h abgeschlossen ist. 15 min nach Beginn der Zugabe der Mischung a wird eine Mischung B bestehend aus 819 Teilen n-Butylmethacrylat, 145 Teilen i-Butylmethacrylat, und 483 Teilen Butandiol-1,4-monoacrylat in einer solchen Geschwindigkeit zu der Reaktionsmischung gegeben, daß die Zugabe der Mischung ß nach 4 h abgeschlossen ist. Nach Abschluß der Zugabe der Mischung a wird das Reaktionsgemisch noch 2 h auf 140°C gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die erhaltene Acrylatharzlösung weist einen Feststoffgehalt von 60% (1 h, 130°C; Umluftofen), eine Viskosität von 4,5 dPas (ICI-Platte/Kegel-Viskosimeter, 23°C) und eine Säurezahl von 1,2 (bezogen auf den Feststoffgehalt) auf.

### Polyacrylatharzlösung (2)

In einem Stahlkessel ausgestattet mit Monomerzulauf, 10 Initiatorzulauf, Thermometer, Ölheizung und Rückflußkühler werden 879 Teile eines handelsüblichen aromatischen Lösemittels mit einem Siedebereich von 158°C bis 172°C (Solvesso<sup>R</sup>) vorgelegt und auf 140°C aufgeheizt. Dann wird eine Mischung  $\alpha$  aus 87 Teilen des aromati-15 schen Lösemittelgemisches und 87 Teilen t-Butylperoctoat in einer solchen Geschwindigkeit unter Rühren zugegeben, daß die Zugabe der Mischung α nach 4,75 h abgeschlossen ist. 15 min nach Beginn der Zugabe der 20 Mischung a wird eine Mischung B bestehend aus 290 Teilen Cyclohexylmethacrylat, 709 Teilen n-Butylmethacrylat, 233 Teilen Butandiol-1,4-monoacrylat, 200 Teilen Hydroxypropylmethacrylat und 15 Teilen Acrylsäure in einer solchen Geschwindigkeit zu der Reaktions-25 mischung gegeben, daß die Zugabe der Mischung B nach 4 h abgeschlossen ist. Nach Abschluß der Zugabe der

Die erhaltene Acrylatharzlösung weist einen Feststoffgehalt von 60% (1 h, 130°C; Umluftofen), eine Viskosität von 7,0 dPas (ICI-Platte/Kegel-Viskosimeter, 23°C) und eine Säurezahl von 9,0 (bezogen auf den Feststoffgehalt) auf.

Mischung  $\alpha$  wird das Reaktionsgemisch noch 2 h auf 140°C gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

# (II) Herstellung von Vernetzungsmitteln

### Lösung eines blockierten Polyisocyanats

5

10

15

20

25

In einen Stahlkessel ausgestattet mit Zulaufgefäß, Thermometer, Ölheizung und Rückflußkühler werden 504 Teile eines handelsüblichen Isocyanurattrimeren des Hexamethylendiisocyanats und 257,2 Teile eines handelsüblichen aromatischen Lösemittelgemisches (Solvesso<sup>R</sup>) eingewogen. Die Lösung wird auf 50°C erwärmt. Dann wird eine Mischung aus 348 Teilen Diethylmalonat, 104 Teilen Acetessigsäureethylester und 2,5 Teilen einer 50%-igen Lösung von Natrium-p-dodecylphenolat in Xylol in einem Zeitraum von 2 Stunden so zudosiert, daß die Temperatur 70°C nicht überschreitet. Es wird dann langsam auf 90°C erhitzt und diese Temperatur für 5 Stunden gehalten. Dann werden weitere 2,5 Teile Natrium-p-dodecylphenolatlösung zugegeben und es wird so lange bei 90°C gehalten, bis der Gehalt an NCO-Gruppen im Reaktionsgemisch 0,48% erreicht hat. Dann werden 35,1 Teile n-Butanol zugegeben. Die erhaltene Lösung hat einen nichtflüchtigen Anteil von 59,6% (60 min., 130°C) und eine Viskosität von 590 mPas, gemessen in einem ICI-Platte-Kegel-Viskosimeter bei 23°C.

### Lösung eines unblockierten Polyisocyanats

30 88,8 Teile einer handelsüblichen 90%-igen Lösung des Isocyanurattrimeren des Hexamethylendiisocyanats werden mit 5,6 Teilen Butylacetat und 5,6 Teilen eines handelsüblichen aromatischen Lösemittelgemisches (Solvesso<sup>R</sup>) gut vermischt.

# (III) Herstellung von erfindungsgemäßen transparenten Decklacken

### 5 Decklack (1)

72,7 Teile der Polyacrylatharzlösung (1), 6,8 Teile der Lösung des blockierten Polyisocyanats und 14,1 Teile eines handelsüblichen iminogruppenhaltigen, mit n-Buta-10 nol veretherten Melaminharzes (80 %-ig in Butanol; Cymel<sup>R</sup> 1158; Cyanamid) werden durch Rühren mit einem Laborturbinenrührer gut vermischt. Zu dieser Mischung werden 4,7 Teile Butylglykol, 4,0 Teile Butanol und 2,0 Teile einer handelsüblichen 5 %-igen Lösung eines Ver-15 laufshilfsmittels auf Basis eines Polysiloxans zugegeben und gut eingerührt. Dann werden 1,1 Teile eines handelsüblichen UV-Absorbers (substituiertes Benztriazol) und 1,1 Teile eines handelsüblichen Radikalfängers (1,4,6-substituiertes Benztriazol) zusammen mit 3,0 20 Teilen Xylol so lange gerührt, bis sie vollständig gelöst sind. Die so erhaltene Lösung wird dann zu den bereits vorgemischten Lackkomponenten zugegeben und gut untergemischt. Der auf diese Weise erhaltene transparente Decklack wird mit Xylol auf eine Viskosität von 25 23 sec, gemessen im DIN-4 Becher bei 20°C, eingestellt.

### Decklack (2)

- 78,0 Teile der Polyacrylatharzlösung (2) werden mit 8,0 Teilen Butylglykolacetat, 5,5 Teilen Butylacetat und 3,0 Teilen einer handelsüblichen 5 %-igen Lösung eines Verlaufshilfsmittels auf Basis eines Polysiloxans durch Rühren mit einem Laborturbinenrührer gut vermischt.
- Dann werden 1,5 Teile eines handelsüblichen UV-Absorbers (substituiertes Benztriazol) und 1,0 Teile eines

10

handelsüblichen Radikalfängers (1,4,6-substituiertes
Benztriazol) zusammen mit 3,0 Teilen Xylol so lange
gerührt, bis sie vollständig gelöst sind. Die so erhaltene Lösung wird dann zu den bereits vorgemischten
Lackkomponenten zugegeben und gut untergemischt.
Schließlich werden 23,4 Teile der Lösung des unblockierten Polyisocyanats zugegeben und gut eingemischt. Der auf diese Weise erhaltene transparente
Decklack wird mit Xylol auf eine Viskosität von 23 sec,
gemessen im DIN-4 Becher bei 20°C, eingestellt.

### IV Herstellung von zweischichtigen Decklackierungen

15 Auf mit einem handelsüblichen Elektrotauchlack und einem handelsüblichen Füller lackierte Stahlbleche wird ein handelsüblicher, nichtwäßriger aluminiumpigmenthaltiger Basislack aufgespritzt, 5 Minuten bei Raumtemperatur getrocknet und dann mit den transparenten Deck-20 lacken überlackiert (Trockenfilmdicke 40 - 45  $\mu$ m). Nach einer weiteren Trockenzeit von 5 Minuten bei Raumtemperatur werden die Basislack- und Decklackschichten 20 Minuten lang bei 140°C im Umluftofen zusammen eingebrannt. Die so erhaltenen Lackierungen zeichnen sich durch hohe Härte, hohen Glanz, gute Haftung zwischen 25 Basislackschicht und Decklackschicht und guten Decklackstand aus. Ein besonderer Vorteil der Lackierungen besteht darin, daß sie sowohl eine sehr gute Kratzfestigkeit als auch eine sehr gute Säurebeständigkeit 30 aufweisen.

Printed from Mimosa 11/11/1999 13:33:55 Seite -23-

20

### Patentansprüche

	1.	Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen
5		Decklackierung auf einer Substratoberfläche, be
		dem

- (1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird,
- (2) der in Stufe (1) aufgebrachte Basislackfilm getrocknet wird,
- (3) auf den in Stufe (2) getrockneten Basislackfilm ein nichtwäßriger, transparenter Decklack, der
  - (A) ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz und
  - (B) ein Vernetzungsmittel

enthält, aufgebracht und anschließend

- 25 (4) Basislackschicht und Decklackschicht zusammen eingebrannt werden,
- dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe (3) ein nichtwäßriger, transparenter Decklack aufgebracht wird,
  der ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz
  enthält, das erhältlich ist, indem
- (a) 10 bis 51 Gew.-% 4-Hydroxy-n-butylacrylat oder 4-Hydroxy-n-butylmethacrylat oder eine
  35 Mischung aus 4-Hydroxy-n-butylacrylat und 4-Hydroxy-n-butylmethacrylat,

10

20

25

30

- (b) 0 bis 36 Gew.-% eines von (a) verschiedenen hydroxylgruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder eines hydroxylgruppenhaltigen Esters der Methacrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,
- (c) 28 bis 85 Gew.-% eines von (a) und (b) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der Methacrylsäure mit mindestens
  4 CFAtomen im Alkoholrest oder eines Gemisches
  aus solchen Monomeren,
- (d) 0 bis 3 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten

  15 Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und
  - (e) 0 bis 20 Gew.-% eines von (a), (b), (c) und (d) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

zu einem Polyacrylatharz mit einer Hydroxylzahl von 60 bis 200, einer Säurezahl von 0 bis 35 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1500 bis 10000 polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a), (b), (c), (d) und (e) stets 100 Gew.-% ergibt und die Zusammensetzung der Komponente (c) so ausgewählt wird, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (c) ein Polymethacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von +10 bis +100°C erhalten wird.

<ol> <li>Nichtwäßrige Lacke, enthalten</li> </ol>	itwäßrige Lacke, enthaltend
---	-----------------------------

- (A) ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz und
- 5 (B) ein Vernetzungsmittel

dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz ist, das erhältlich ist, indem

10

(a) 10 bis 51 Gew.-% 4-Hydroxy-n-butylacrylat oder 4-Hydroxy-n-butylmethacrylat oder eine Mischung aus 4-Hydroxy-n-butylacrylat und 4-Hydroxy-n-butylmethacrylat,

15

20

25

30

- (b) 0 bis 36 Gew.-% eines von (a) verschiedenen hydroxylgruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder eines hydroxylgruppenhaltigen Esters der Methacrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,
- (c) 28 bis 85 Gew.-% eines von (a) und (b) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der Methacrylsäure mit mindestens
  4 C-Atomen im Alkoholrest oder eines Gemisches
  aus solchen Monomeren,
  - (d) 0 bis 3 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und
  - (e) 0 bis 20 Gew.-\* eines von (a), (b), (c) und (d) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

10

15

zu einem Polyacrylatharz mit einer Hydroxylzahl von 60 bis 200, einer Säurezahl von 0 bis 35 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.500 bis 10.000 polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a), (b), (c), (d) und (e) stets 100 Gew.-% ergibt und die Zusammensetzung der Komponente (c) so ausgewählt wird, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (c) ein Polymethacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von +10 bis +100°C erhalten wird.

- 3. Verfahren oder Lacke nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (e) so ausgewählt wird, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (e) ein Polymer mit einer Glasübergangstemperatur von +70 bis +120°C erhalten wird.
- 4. Verfahren oder Lacke nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das hydroxylgruppenhaltige Polyacrylatharz erhältlich ist, indem 25 20 bis 41 Gew.-% der Komponente (a), 0 bis 20 Gew.-% der Komponente (b), 40 bis 70 Gew.-% der Komponente (c), 0 bis 2 Gew.-% der Komponente (d) und 5 bis 15 Gew.-% der Komponente (e) zu einem Polyacrylatharz 25 mit einer Hydroxylzahl von 100 bis 160, einer Säurezahl von 0 bis 25 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 2500 bis 5000 polymerisiert werden, wobei die Zusammensetzung der Komponente (c) so gewählt wird, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (c) ein Polymethacrylatharz mit 30 einer Glasübergangstemperatur von +20 bis +60°C und die Komponente (e) so ausgewählt wird, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (e) ein Polymer mit einer Glasübergangstemperatur von +80 35 bis +100°C erhalten wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten and Application No PCT/EP 94/00965

A. CLASSII I.P.C. 5	FICATION OF SUBJECT MATTER CO9D133/06 805D7/26 C08F220	/18 //(CO8F220/18,220	:28)
	International Patent Classification (IPC) or to both national class	ification and IPC	
	SEARCHED		
IPC 5	ecomentation searched (classification system followed by classifica CO9D B05D C08L	nan symbols)	
Documentati	on searched other than minimum documentation to the extent that	such documents are included in the fields so	earched
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data be	use and, where practical, search terms used)	
C. DOCUM	IENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	televant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no 22 April 1991, Columbus, Ohio, U abstract no. 145577, 'clear coat materials in two coat one bake o process' page 110;	IS; sing	1-4
	see abstract & JP,A,2 245 268 (KANSAI PAINT M	(K)	·
Purt	her documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed	in annex.
"A" docum connid "E" earlier filing : "L' docum which crusso "O" docum other :	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another is or other special reason (as specified) enter special reason (as specified) entireferring to an oral disclosure, use, exhibition or means	"I later document published after the im or priority date and not in conflict we cited to understand the principle or t invention  "X" document of particular relevance; the carmot be considered novel or cannot involve an inventive step when the distribution of particular relevance; the cannot be considered to involve an indocument is combined with one or a ment, such combination being obvinin the art.	ith the application but heavy underlying the stained invention to be considered to occument is taken alone a claimed invention when the hove other such docu-
	ent published prior to the international filing data but han the priority date claimed	'&' document member of the same pater	t family
	actual completion of the international search	Date of mailing of the international a	
	July 1994		• 
Name and	mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2  NL - 2280 HV Rijswijk  Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,  Fax: (+ 31-70) 340-3016	Schueler, D	

Form PCT/ISA/218 (mount sheet) (July 1992)

.1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. ional Application No PCT/EP 94/00965

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	-
JP-A-2245268	01-10-90	NONE		
	·			
			<i>i.</i>	77
				•
•				
				i
•			•	
		-		
			-	
		•		
		•		

Porm PCT/ISA/218 (petent family annex) (July 1992)

# · INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 94/0096

ALCHERICATED Parentines and der Forestenag von Feld C om  Weitere Veröffentlichungen sind der Forestenag von Feld C om  Weit			PCI/EP 34	700303
B. RECHERCHIERT GENETE  Rechercherers Mindestyntherf (Rossilknicknewysten und Klassikainenymbols)  Rechercherers Mindestyntherf (Rossilknichensysten und Klassikainenymbols)  Rechercherers aber sieht zum Mindestyntherf (Rossilknichensysten und Klassikainenymbols)  Rechercherers aber sieht zum Mindestyntherf (Rossilknichensysten)  Während der internationalen Recherche konsulteres elektronische Datenbank (Neme der Dasenbank und evd. verwendere Suchbespriffe)  Während der internationalen Recherche konsulteres elektronische Datenbank (Neme der Dasenbank und evd. verwendere Suchbespriffe)  C. ALS WESENTILCH ANGESERENE UNTERLAGEN  Kategons*  Bezeichnung der Veröffentischung, soweit erforderlich unter Angabe der in Bezeich kommonden Teile  Dere. Anapruch In.  Z. April 1991, Columbus, Ohio, U.S.; abstract no. 145577, 'clear coating materials in in two coat one bake coating process' Seite 110; siehe Zusammen fassung å JP,A, 2 245 268 (KAANSAI PAINT KK)  — "Siche Anhang Patendamitie  "A veröffentischung, die den allgemennen Stand der Technik delister, ser men si ausen, oder derch der das Veröffentischungsdahren einer  sell oder der aus einer anderen benoektern Ground ausgeben ist (we- ser men si aus einer anderen benoektern Ground in der Fortestung von Feld C zu  "A veröffentischung, die sein allgemenn Stand der Technik der Technik delister, ser men si aus einer anderen sen anderen der Technik delister, ser men si ausen, oder derch die das Veröffentischungsdahren einer  sell oder der de aus senen anderen benoektern Ground in Technik senen sich senen sich senen senen sich senen sich der internationalen Anneddedatum veröffentischung, die selne sich sein der Senen sich senen sich senen senen sich der internationalen andere senen sich	A. KLASS IPK 5	iFizierung des Anmeldungsgegenstandes C09D133/06 B05D7/26 C08F220/	/18 //(CO8F22O/18,22O	:28)
Welters Veröffentlichungen und der Fortettung von Feld C. zu.   Siche Anhang Patentfamilie	Nach der In	ternstionalen Patentklassifikstion (IPK) oder nach der nationalen K	landfikation and der IPK	
Richerchierte aber nicht zum Mindempräfistoff gehörende Veröffentlichungen, anweit diese unzer die recherchierten Gebiete fallen  Während der internationalen Richerchie bonnüberte elektronische Dazenbank (Name der Daambank und evd. verwendere Suchbegriffe)  C. ALS WERENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Kalagons*  Bezeichnung der Veröffentlichung, sowiet erforderlich unter Angabis der in Betracht kommenden Teile  Der Anapruch Nr.  X. CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no. 16, 22. April 1991, Columbus, Ohio, US; abstract no. 145577, 'clear coating materials in two coat one bake coating process' Seite 110; siehe Zusammenfassung & JP,A,2 245 268 (KANSAI PAINT KK)   Siche Anhang Patmifamilie  **Avenderingen, der ein allgemeinen Norder der Neuhalderingen  Anneldedatum veröffentlich worken ist Anneldedatum veröffentlich worken ist wich aus noter starch des Veröffentlichungen und eine Veröffentlichung der seite allegenen in Veröffentlichung der seite ausgehöhn in (Veröffentlichung, der seit all seinen, der seiter die des Veröffentlichungsbatter einer andere im Richerchiehenschie genannten Veröffentlichung der seite ausgehöhn in (Veröffentlichung, der seite aus einer anderen der des Veröffentlichungsbatter einer andere im Richerchiehenschie genannten Veröffentlich worden ist und ein der der Veröffentlichung der seite in der Seiter Veröffentlichung der seite der Seiter Veröffentlichung der seite der Seiter Veröffentlichung der seiter der Seiter Veröffentlichung der seiter Kangene in Veröffentlichung der Seiter Kangene in Veröffentlichung der Seiter Kangene in Veröffentlichung der Seiter Kangen in Veröffentlichung der Seiter Kangen in Veröffentlichung der Veröffentlichung der Seiter Kangen in Veröffentlichung der Veröffentlichung der Seiter Kangen in Veröffentlichung der Seiter Kangen in Veröffentlichung der Seiter Kangen in Veröffentlichung der Veröffentlichung der Seiter Kangen in Veröffentlichte vorden int Veröffentl				
Withrest der internationalen Recherche konsultuerte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffte)  C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Kategons*  Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Bereicht kommenden Teile  Bez. Antsprüch Nr.  X  CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no. 16, 22. April 1991, Columbus, Ohio, US; abstract no. 145577, 'clear coating materials in two coat one bake coating process' Seite 110; siehe Zusammenfassung & JP, A, 2 245 268 (KANSAI PAINT KK)   Siche Abbang Patentinnis  Bediever Veröffentlichung, die end algemeinen Stand der Technik definiert, der nicht als beendern bedeitstam ansonehen ist  T. Veröffentlichung, die gest gest ist, einen Prioritässunspruch zweifchaft er- schienen zu laten, oder duch de das Veröffentlichungsdam erst erfindung ungwneidergenden Priority oder der ibr zugrundliegen ausgeführe)  Veröffentlichung, die seit gest gest ist, einen Prioritässunspruch zweifchaft er- schienen zu laten, oder duch de das Veröffentlichengsdam erst ausgeführe)  Veröffentlichung, die seit der die mitmichie Ohnschung Veröffentlichung, die seit der den eintlichie Order sich veröffentlichung die seit der			ole )	
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Kategors*  Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unser Angabe der in Berracht kommenden Teile  Berr. Anspruch Nr.  X  CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no. 16, 22. April 1991, Columbus, Ohio, US; abstract no. 145577, 'clear coating materials in two coat one bake coating process' Seite 110; siehe Zusammenfassung & JP,A,2 245 268 (KANSAI PAINT KK)  *Benocher Kategories von sugsphonen Veröffentlichungen:  "A Veröffentlichung, die dem dilgemeinen Stand der Technik definiers, aber auch als benonders bedeutung annahmen ist Fe dieres Dokumen, dass veröffentlichungen in Kenterberberberie genamen Veröffentlichungen werdenfant dem Annabidisatur veröffentlich werden zu veröffentlichungen veröffentlichungen der genamen veröffentlichungen ver				
Rategons   Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erfordertich unter Angabe der in Bernacht kommenden Teile   Bern. Anspruch Nr.	Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	Name der Datenhank und evil. verwendete	Suchbegriffe)
CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no. 16, 22. April 1991, Columbus, Ohio, US; abstract no. 145577, 'clear coating materials in two coat one bake coating process' Seite 110; siehe Zusammenfassung & JP,A,2 245 268 (KANSAI PAINT KK)  Siehe Zusammenfassung & JP,A,2 245 268 (KANSAI PAINT KK)  Sender Katsporner von snegschenen Veröffentlichungen: 'Beondere Katsporner von snegschenen Veröffentlichungen: 'A Veröffentlichung, die ein all gemeinen Stand der Technik definier, aber nicht die besondere bedutaum annanehen ist  Siehe Anhang Patentimilie  Topical Special				
22. April 1991, Columbus, Ohio, US; abstract no. 145577, 'clear coating materials in two coat one bake coating process' Seite 110; siehe Zusammenfassung & JP,A,2 245 268 (KANSAI PAINT KK)  **Besondere Kategorine von angegebenen Veröffendichungen:  **A' Veröffendichung, die den allgemeinen Stand der Technik derliner, sieher and sie besonder dech erns annochen is  **E' der veröffendichung, die den allgemeinen Stand der Technik derliner, sieher and sie besonder dech erns annochen is  **E' veröffendichung, die gesignet ist, einen Prioritüsanspruch zweifdhaft erschnen zu isaem, oder durch die das Veröffendichung mehr andleden ein annochen ist schnen zu isaem, oder durch die das Veröffendichung deinen ener anderen im Recherchenbercht genannten Veröffendichung dein energen besonderen Fundangen veröffendichung dein einen schnen zu isaem, oder dendern beröffender Grund angegeben nit (wei veröffendichung, die nich auf eine mindliche Offenharung, eine Beturzung, eine Ausstellung der andern Malbauhnen bezicht  **O' Veröffendichung, die nich auf eine mindliche Offenharung, eine Beturzung, eine Ausstellung der andern Malbauhnen bezicht  **O' Veröffendichung, die nich auf eine mindliche Offenharung, eine Beturzung, eine Ausstellung der andern Malbauhnen bezicht  **O' Veröffendichung, die nich auf eine mindliche Offenharung, eine Beturzung, eine Ausstellung der andern Malbauhnen bezicht  **O' Veröffendichung, die nich sein auf eine mindliche Offenharung, eine Beturzung, eine Ausstellung der andern Malbauhnen bezicht  **O' Veröffendichung, die nich auf eine mindliche Offenharung, eine Beturzung, eine Ausstellung der andern Malbauhnen bezicht  **O' Veröffendichung, die nich sein auf eine mindliche Offenharung, eine Beturzung, eine Ausstellung der andern Malbauhnen bezicht  **O' Veröffendichung, die nich sein auf eine mindliche Offenharung, eine Beturzung, eine Ausstellung der andern Malbauhnen bezicht  **O' Veröffendichung, die mind herberbeit betwehen betwehen ist  **D' Veröffendichung, die mind herberbeit berühen bezicht werde	Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angal	be der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Weitere Veröffendichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu  "Besonders Kategornen von sagsgebenen Veröffendlichungen :  "A' Veröffendichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonder beschenten stand der Technik definiert, aber nicht als besonder beschenten aberschen ist anderen internationalen Anmeidedatum veröffendichung, die gegenet ist, einen Prioritätisanspruch zweisichkaft er fallerer Dohument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeidedatum veröffendichung, die gegenet ist, einen Prioritätisanspruch zweisichkaft er fallerer Dohument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeidedatum veröffendichung, die sein Prioritätisanspruch zweisichkaft er fallerer Dohument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen er falleren im Rechlerchenbenehlt genannen Veröffendichung gehen ist (wie soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angsgeben ist (wie sagsgeben ist (w	X	22. April 1991, Columbus, Ohio, l abstract no. 145577, 'clear coat materials in two coat one bake co process'	JS; Ing	1-4
*Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:  "A' Veröffentlichung, die den all gemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsum anzuschen ist  "E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anneldedatum veröffentlicht worden ist  "L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erschinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbencht genannten Veröffentlichung belegt werden sungeführt)  "O' Veröffentlichung, die zich auf eine mindliche Offenbarung, eine Benutung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  "P' Veröffentlichung, die vor dem unternationalen Anneldedatum veröffentlichung veröffentlichung von besonderer Bedeutung die beanspruchte Erfindung soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (we ausgeführt)  "O' Veröffentlichung, die zich auf eine mindliche Offenbarung, eine Benutung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  "P' Veröffentlichung, die vor dem unternationalen Recherche  Benutung, die vor dem unternationalen Recherche  1. Juli 1994  Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2  NL - 2230 HV Rijweije  Td. (+31-70) 340-2040, Tz. 31 651 epo nl.,		siehe Zusammenfassung	<b>()</b>	
*Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:  "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besondere bedeutum anzusehen ist  "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist.  "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritäusungruch zweischaft erschenen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichung werden int (was ausgeschen im Recherchenbenicht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (was ausgeschen).  "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mindliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder anderen Maßnahmen bezieht  "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritäustum weröffentlichung mietet kollidiert, sondern nur zum Verviffendis Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Prinzips oder der Prioritäudaum veröffentlichung der eine keine der der Prinzips oder der Prinzips oder der Prinzips oder dem Prinzips oder dem Prinzips oder dem Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Prinzips oder der Prinzips oder der Prinzips oder der Prinzips oder dem Prinzips oder der Prinzips oder dem Prinzips oder der Pri	Weit	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	Siehe Anhang Patentfamilie	
1. Juli 1994  Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  Europäischer Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2230 HV Rijmujk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.	* Besondere  'A' Veröffe aber m  'E' älteres i Anmele 'L' Veröffe schune andere soil od ausgeff 'O' Veröffe ene B 'P' Veröffe dem be	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : mitichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, icht als besonders bedeutsam anzuschen ist Dohument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen dedatum veröffentlicht worden ist intlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- en zu lassen, oder fürch die das Veröffentlichungstatum einer in im Recherchenbencht genannten Veröffentlichung belegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie librt) mitichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, emutzung, eine Ausstellung oder andere Maßbahmen bezieht nütschung, die vor dem unternationalen Anneldedatum, aber nach sanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	oder dem Prioritätudaum verüffendiet Anmeldung nicht kollidiert, sondern n Brindung zugrundeliegenden Prinzipi "X" Veröffendlichung von besonderer Bede kann allein aufgrund dieser Veröffend erfindenscher Tätigket beruhend bem "Y" Veröffentlichung von besonderer Bede kann nicht als auf erfinderischer Tätig werden, wenn die Veröffentlichung m Veröffentlichung die Veröffentlichung un diese Verbindung für einen Fachman "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselb	at worden ist und mit der ur zum Vervändnis des der oder der ihr zugrundeliegenden utung: die beanspruchte Erfindung ichten werden ummg: die beanspruchte Erfindung beit berühend betrachtet it einer oder mehreren anderen a Verbindung gebracht wird und i naheliegend ust en Patentfamilie ist
Europäisches Patentami, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijmnijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Schuolon			_	eneresenben ens
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Schuolog D	Name und F	Europäischer Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter	
		Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,	Schueler, D	

Formbiett PCT/ISA/218 (Blatt 2) (Juli 1992)

r 1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

Intr. males Aktenzeichen
PCT/EP 94/00965

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffendichung	
JP-A-2245268	01-10-90	KEINE		
	,		<i>:,</i>	
	•		\	
			•	
Į.				
			•	
			2	1
			•	
		•		
		•		
			ļ	
		•		1
				١
				١
				1
				Ì

Formbists PCT/ISA/210 (Anhang Patentismitis)(Juli 1992)

.